

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 54 549.9  
Anmeldetag: 21. November 2002  
Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen/DE  
Bezeichnung: Flammwidrige Polycarbonat-Formmassen  
IPC: C 08 L, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Mai 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wehnert

**Flammwidrige Polycarbonat-Formmassen**

Die vorliegende Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Zusammensetzungen, die sich durch eine Kombination aus verbesserter Schmelzfließfähigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Kriechfestigkeit auszeichnen. Die Zusammensetzungen besitzen darüber hinaus eine gute Zähigkeit, Hydrolysebeständigkeit und Verarbeitungsstabilität. Bevorzugt betrifft die Erfindung flammwidrige Zusammensetzungen.

10

An Gehäusematerialien von Geräten der Informationstechnologie wie beispielsweise Drucker, Kopierer, Notebooks, Monitore, Mobiltelefone etc. werden heute von den Herstellern zunehmende Anforderungen gestellt. In vielen Fällen ist hier eine Flammschutzausrüstung erforderlich. Der Forderung nach Materialien mit halogenfreier Flammschutzausrüstung kommen insbesondere PC+ABS-Blends nach, die mit organischen Phosphorsäureestern flammwidrig ausgerüstet sind. Zu solchen Zusammensetzungen gibt es einen umfangreichen Stand der Technik. Beispielhaft seien genannt die EP-A 0 345 522, EP-A 0 640 655 und EP 0 363 608. Aus solchen Zusammensetzungen hergestellte Formkörper zeigen eine gute Kombination anwendungstechnischer Eigenschaften, wie eine gute Zähigkeit, hohe Wärmeformbeständigkeit und ein für viele Applikationen zufriedenstellendes Verarbeitungsverhalten, jedoch in der Regel nur innerhalb eines begrenzten Verarbeitungsfensters.

15

In jüngerer Zeit werden zunehmende Anforderungen an die Chemikalien- und Hydrolysebeständigkeit sowie das Spritzgussverhalten und die Verarbeitungsstabilität, d.h. die Eigenschaftskonstanz bei erhöhten Verarbeitungstemperaturen solcher Formmassen gestellt. Diese Anforderungen werden von solchen mit organischen Phosphorsäureestern, insbesondere mit oligomeren Phosphaten flammwidrig ausgerüsteten PC/ABS-Zusammensetzungen erfüllt, die als ABS-Komponente ein im Masse-Polymerisationsverfahren hergestelltes ABS enthalten. Auch derartige Zusammensetzungen sind in der Patentliteratur bereits beschrieben.

20

30

So werden in EP-A 0 755 977 PC+ABS-Blends mit ABS niedrigen Kautschukgehalts, vorzugsweise Masse-ABS, und niedrigem Flammenschutzmittelgehalt beschrieben. Die nötige Schmelzefließfähigkeit wird in diesen Formmassen erzielt

5 durch Einsatz von Polycarbonat mit relativ niedrigem Molekulargewicht, in bevorzugter Weise mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von <25,000 g/mol, wodurch die Spannungsrißbeständigkeit begrenzt wird. Eine für viele jedoch nicht alle Anwendungen ausreichende Kombination aus Spannungsrißbeständigkeit und Flammwidrigkeit wird nur bei Beschränkung des Flammenschutzmittel- und Kautschukanteils erhalten. Die heutigen gesteigerten Anforderungen an die Schmelzefließfähigkeit, die Flammwidrigkeit und die Spannungsrißbeständigkeit werden von solchen Zusammensetzungen nicht mehr erfüllt. Bei Einsatz höhermolekularen Polycarbonats verbessert sich zwar die Spannungsrißbeständigkeit, jedoch wird die Schmelzefließfähigkeit weiter reduziert. Bei Einsatz

10 höherer Flammenschutzmittelmengen werden zwar die Fließfähigkeitsanforderungen erfüllt, jedoch kommt es zu einer Verschlechterung der Chemikalienbeständigkeit.

15

In der EP-A 0 933 396 werden Polycarbonatabtmischungen mit Masse-ABS beschrieben, die mit Oligophosphaten flammwidrig ausgerüstet sind und sich durch eine gute Kerbschlagzähigkeit, Hydrolysebeständigkeit und eine bessere Verarbeitungsstabilität auszeichnen. Für viele Anwendungen weisen die in dieser Anmeldung beschriebenen Formmassen jedoch insbesondere ein Defizit in der Flammwidrigkeit und Bindenahtfestigkeit auf.

20

25 In der JP-A 11 302 523 werden Zusammensetzungen aus Polycarbonat, Masse-ABS, Emulsions-ABS und einem Acrylnitril-Vinyl-Copolymer beschrieben, die mit Mono-phosphaten und Polytetrafluorethylen (PTFE) flammwidrig ausgerüstet sind. Diese Formmassen zeigen ein unzureichendes Verarbeitungsfenster, da sie bei höheren Verarbeitungstemperaturen zur Phasenagglomeration neigen, was zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt, und das Flammenschutzadditiv ausblutet.

30

Weiterhin weisen derartige Zusammensetzungen erfahrungsgemäß eine unzureichende Hydrolysebeständigkeit auf.

In der DE 198 53 105 A1 werden ebenfalls Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat, Masse-ABS, welches in bevorzuger Weise in Kombination mit Emulsions-ABS eingesetzt wird, und Phosphorsäureester beschrieben. Die Formmassen gemäß der in der DE 198 53 105 A1 beschriebenen Zusammensetzungen zeigen insbesondere eine unzureichende Fließfähigkeit, Chemikalien- und Hydrolysebeständigkeit und ein schlechtes Zeitstandverhalten.

10

EP-A 1 026 205 beschreibt Formmassen aus Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisaten, bevorzugt hergestellt im Masse-Polymerisationsverfahren, monomeren oder oligomeren Phosphorsäureestern und silikatischen Verstärkungsstoffen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass der Chlorgehalt der Zusammensetzung nicht größer als 100 ppm ist. Ebenfalls beschrieben werden solche Zusammensetzungen, die als weitere Komponente Acrylat-basierende Pfropfpolymerisate mit Kern-Schale-Struktur enthalten. Die in dieser Anmeldung beschriebenen Formmassen zeichnen sich durch eine exzellente Hydrolysebeständigkeit aus, weisen aber aufgrund des niedrigen Molekulargewichts des eingesetzten Polycarbonats in der Regel eine schlechte Chemikalienbeständigkeit und ein unzureichendes Zeitstandverhalten auf. Das niedrige Molekulargewicht ist jedoch erforderlich, um in den hier beschriebenen Zusammensetzungen eine ausreichende Schmelzfließfähigkeit der Formmasse zu erzielen. Mit dem hier eingesetzten Masse-ABS ist ein ausreichendes Fließfähigkeit-Niveau bei Verwendung höhermolekularen Polycarbonats nicht zu erzielen. Ähnliches gilt auch für die Formmassen, die in der WO 00/39210 beschrieben werden und sich dadurch auszeichnen, dass sie als FR-Additiv ein Bisphenol A-verbrücktes Oligophosphat mit niedriger Säurezahl enthalten.

In der US-A 5,849,827 werden flammwidrige Zusammensetzungen aus Polycarbonat und Emulsions-ABS beschrieben, die neben konventionellen Flamschutzadditiven feinstteilige anorganische Partikel enthalten und sich durch eine verbesserte Flamm-

widrigkeit auszeichnen. Positive Auswirkungen der Partikel auf die Schmelzefließfähigkeit und die Hydrolysebeständigkeit der Formmassen werden in dieser Anmeldung nicht beschrieben.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es Polycarbonat-Zusammensetzungen bereitzustellen, die sich insbesondere durch eine Kombination aus exzellenter Spannungsrißbeständigkeit und Kriechfestigkeit bei verbesserter Schmelzefließfähigkeit auszeichnen und die darüber hinaus über ein hohes Maß an Zähigkeit, Verarbeitungsstabilität und Hydrolysebeständigkeit verfügen. Insbesondere war es Aufgabe der  
10 Erfindung, solche flammwidrigen Zusammensetzungen bereitzustellen, aus denen Formkörper hergestellt werden können, die den UL94V-Test bei 1,5 mm Wandstärke mit der Bewertung V-0 bestehen und bei denen das Flammeschutzadditiv unter den üblichen Verarbeitungsbedingungen nicht in nennenswertem Umfang ausblutet.
- 15 Es wurde gefunden, dass solche Zusammensetzungen, die Polycarbonat mittleren Molekulargewichts, ein spezielles, über Massepolymerisationsverfahren hergestelltes ABS-Pfropfpolymerisat, sowie optional mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus oligomeren organischen Phosphorsäureestern, feinstteiligen anorganischen Partikel, Acrylat-haltige Polymere sowie fluorierte Polyolefine enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.  
20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Zusammensetzungen enthaltend

- 25 A) 40 bis 90 Gew.-Teile, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-Teile, insbesondere 60 bis 80 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat oder Mischungen hieraus mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  von 25,000 bis 35,000, bevorzugt von 26,000 bis 33,000, insbesondere von 26,000 bis 31,000 g/mol,  
30 B) 5 bis 40 Gew.-Teile, bevorzugt 7 bis 30 Gew.-Teile, insbesondere 10 bis 20 Gew.-Teile eines im Massepolymerisationsverfahren hergestellten Pfropf-

polymeren aus mindestens einem Acrylsäurederivat, bevorzugt Acrylnitril, Butadien und mindestens einem Styrolmonomeren mit einem Butadiengehalt von 8 bis 15 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 11 bis 14 Gew.-% bezogen auf das Ppropfpolymeren und einem Gehalt an Acrylsäurederivat von 15 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 18 bis 27 Gew.-%, insbesondere von 21 bis 26 Gew.-% bezogen auf die Summe aus Acrylsäurederivat und Styrolmonomer im Ppropfpolymeren, wobei dieses Ppropfpolymer Styrol-Acrylsäurederivat-Copolymer mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  von 50.000 bis 140.000, bevorzugt von 60.000 bis 130.000, insbesondere von 60.000 bis 110.000 g/mol enthält,

10

C) 0 bis 20 Gew.-Teile, bevorzugt 2 bis 18 Gew.-Teile, insbesondere 8 bis 16 Gew.-Teile einer halogenfreien Phosphorverbindung, bevorzugt eines oligomeren organischen Phosphorsäureesters, insbesondere eines solchen auf Basis von Bisphenol-A und dessen Derivate,

15

D) 0 bis 1 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile, insbesondere 0,2 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin, welches bevorzugt in Form eines Masterbatches, eines Präcompounds oder einer Cofällung aus PTFE und einem Vinylmonomer-enthaltenden Polymers eingebracht wird,

20

E) 0 bis 5 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-Teile, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-Teile eines ein Acrylatmonomer enthaltenden Polymers, bevorzugt eines Ppropfpolymerisats aus 10-90 Gew.-%, bevorzugt 30-80 Gew.-%, insbesondere 50-80 Gew.-% bezogen auf das Ppropfpolymerisat eines teilchenförmigen Polymerisats mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C, bevorzugt unter -20°C, insbesondere unter -40°C als Ppropfgrundlage und 90 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 20 Gew.-%, insbesondere 50 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Ppropfpolymerisat einer Ppropfhülle aus Vinylmonomeren, die einen Anteil von mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfhülle, bevorzugt von mindestens 60 Gew.-%, insbesondere von mindestens

25

30

80 Gew.-% an Acrylatmonomeren aufweist, wobei als Ppropfgrundlage ein Polybutadien- oder ein Silikon- oder ein Silikon-Acrylat-Kompositkautschuk besonders bevorzugt ist,

- 5        F)     0 bis 3 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-Teile, insbesondere 0,2 bis 1,5 Gew.-Teile anorganisches Material mit einem mittleren größten Partikel-durchmesser von maximal 1000 nm, bevorzugt von maximal 500 nm, insbe-sondere von maximal 200 nm und
- 10      G)     bis zu 10 Gew.-Teile, bevorzugt bis zu 5 Gew.-Teile, insbesondere bis zu 2 Gew.-Teile handelsüblicher Polymeradditive.

Die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten ist dabei auf 100 normiert.

- 15      Die Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden im Folgenden näher erläutert.

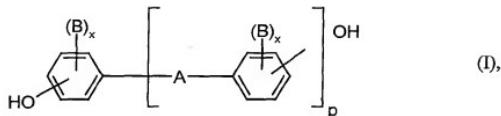
#### **Komponente A**

- 20      Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Poly-estercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, 25      DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromati-scher Polyestercarbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

- 30      Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch das Schmelzverfahren oder durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlsäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebe-

nenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

- 5 Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



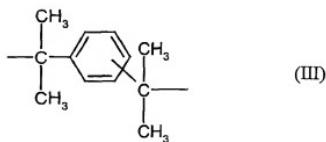
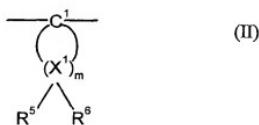
wobei

10

- A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

15

- oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



20

B jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

5

p 1 oder 0 sind, und

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

10

X<sup>1</sup> Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

15

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und  $\alpha,\alpha$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

20

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 25 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

30

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

5

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

15

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

20

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfundungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-A 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-A 3 334 782 beschrieben.

30

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsum-

men an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

5 Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

10

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

15

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

20

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäurechloride.

25

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-A 2 940 024 und DE-A 3 007 934).

30

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophe-

- non-tetracarbonsäuretetrachlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretetrachlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.
- In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.
- Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden.
- Komponente B**
- Bei dem ABS-Polymerisat gemäß Komponente B handelt es sich um ein kautschukmodifiziertes Ppropfpolymerisat, in denen Styrol-Monomere gemäß B.1.1 und Acrylsäurederivate gemäß B.1.2 in Anwesenheit eines Butadien-Kautschuks B.2 polymerisiert werden, wobei die Herstellung von B in bekannter Weise nach einem

Masse- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren erfolgt, wie z.B. in den US-A 3 243 481, US-A 3 509 237, US-A 3 660 535, US-A 4 221 833 und US-A 4 239 863 beschrieben.

- 5 Beispiele für Styrol-Monomere B.1.1 sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol. Beispiele für Acrylsäurederivate gemäß B.1.2 sind ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat.
- 10 Bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, bevorzugte Monomere B.1.2 sind Acrylnitril und Methylmethacrylat. Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.
- 15 Für die kautschukmodifizierten Ppropfpolymerisate B geeignete Kautschuke B.2 sind Butadienkautschuke. Butadienkautschuke im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche auf Basis von Butadien, die optional bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-% bezogen auf den Kautschuk copolymerisierbare Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2) enthalten können, unter der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb -10°C, insbesondere unterhalb -20°C liegt. Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk sowie Butadien/Styrol-Copolymer-Kautschuk.
- 20
- 25 Der Gehalt der Ppropfgrundlage (Kautschuk) in der Komponente B beträgt 8 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, insbesondere 11 bis 14 Gew.-% bezogen auf B. Bei kleineren Kautschukgehalten wird kein ausreichendes Zähigkeitsniveau, bei größeren Gehalten keine ausreichende Schmelzefliessfähigkeit erhalten. Der Gehalt an Acrylsäurederivat B.1.2 in B beträgt 15 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 18 bis 27 Gew.-%, insbesondere 21 bis 26 Gew.-% bezogen auf die Summe aus Acrylsäurederivat B.1.2 und Styrolmonomer B.1.1 im Ppropfpolymeren B.

Die Komponente B kann zusätzlich noch geringe Mengen, üblicherweise weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf B.2, vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomeren enthalten. Beispiele für solche 5 vernetzend wirkende Monomere sind Alkylendiol-di-(meth)-acrylate, Polyester-di-(meth)-acrylate, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-acrylat, Diallylmaleat und Diallylfumarat.

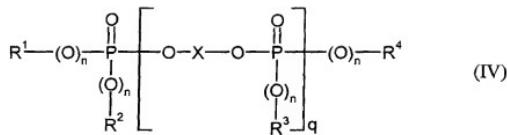
Das statistische Copolymerisat aus Styrolmonomer B.1.1 und Acrylsäurederivat 10 B.1.2 liegt üblicherweise im Polymerisat B zu einem Teil auf dem Kautschuk B.2 auf- oder eingepropft vor, wobei dieses Ppropfmischpolymerisat diskrete Teilchen im statistischen Copolymerisat aus B.1.1 und B.1.2 bildet. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des freien, d.h. eluierbaren statistischen Copolymerisats kann mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt werden und liegt in den 15 erfindungsgemäßen Komponenten B zwischen  $5 \cdot 10^4$  bis  $14 \cdot 10^4$ , bevorzugt zwischen  $6 \cdot 10^4$  bis  $13 \cdot 10^4$ , insbesondere zwischen  $6 \cdot 10^4$  bis  $11 \cdot 10^4$  g/mol.

Der mittlere Teilchendurchmesser der resultierenden gepropften Kautschukteilchen (ermittelt durch Auszählung an elektronenmikroskopischen Aufnahmen) liegt im 20 Bereich von 0,5 bis 5 µm, vorzugsweise von 0,8 bis 2,5 µm.

### **Komponente C**

Als halogenfreie Flammenschutzmittel bevorzugt in Frage kommende Phosphor- 25 verbindungen sind ausgewählt aus der Gruppe der monomeren oder oligomeren Phosphor- bzw. Phosphonsäureester, Phosphonataminen und Phosphazenen.

Bevorzugt kommen oligomere Phosphor- bzw. Phosphonsäureester der allgemeinen Formel (IV)



zum Einsatz, worin

<sup>5</sup> R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, unabhängig voneinander jeweils C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, substituiertes C<sub>5</sub> bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub> bis C<sub>12</sub>-Aralkyl,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1,

19      b      0.5 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

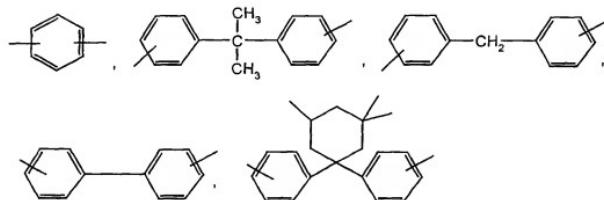
Bevorzugt stehen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl. Die aromatischen Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> können ihrerseits mit Alkylgruppen, vorzugsweise C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl.

X in der Formel (IV) bedeutet bevorzugt einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich bevorzugt von Diphenolen der Formel (I) ab.

n in der Formel (IV) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q steht für Werte von 0,5 bis 30, vorzugsweise 0,8 bis 15, besonders bevorzugt 1 bis 5, insbesondere 0,8 bis 2.

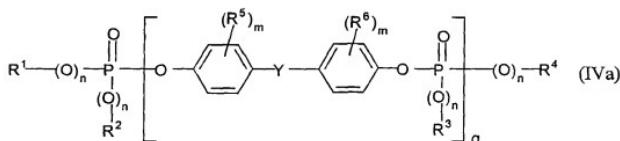
X steht besonders bevorzugt für



10

insbesondere leitet sich X von Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A oder Diphenylphenol ab. Besonders bevorzugt leitet sich X von Bisphenol A ab.

Insbesondere bevorzugte phosphorhaltige Verbindungen sind Verbindungen der Formel (IVa)



wobei

20 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, n und q die bei der Formel (IV) angegebene Bedeutung haben,

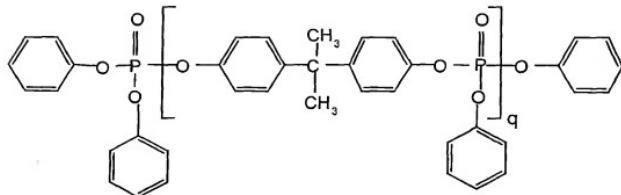
m unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und

5

Y C<sub>1</sub> bis C<sub>7</sub>-Alkylen, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub> bis C<sub>12</sub>-Cycloalkylen, C<sub>5</sub> bis C<sub>12</sub>-Cycloalkylen, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub> oder -CO-, vorzugsweise Isopropyliden oder Methylen, bedeuten.

10 Besonders bevorzugt ist



mit  $q = 0,8$  bis  $1,5$ .

15

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente C sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

20

Die mittleren  $q$ -Werte können bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für  $q$  berechnet werden.

25

**Komponente D**

Die Flammenschutzmittel entsprechend Komponente C werden oft in Kombination mit  
5 sogenannten Antidrippingmitteln verwendet, welche die Neigung des Materials zum  
brennenden Abtropfen im Brandfall verringern. Beispielhaft seien hier Verbindungen  
der Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern ge-  
nannt. Diese können auch in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Ein-  
satz kommen. Bevorzugt werden fluorierte Polyolefine als Antidrippingmittel einge-  
setzt.

10

Fluorierte Polyolefine sind bekannt und beispielsweise in der EP-A 0 640 655 be-  
schrieben. Sie werden zum Beispiel unter der Marke Teflon® 30N von DuPont ver-  
trieben.

15

Die fluorierten Polyolefine können sowohl in reiner Form als auch in Form einer ko-  
agulierten Mischung von Emulsionen der fluorierten Polyolefine mit Emulsionen von  
Pfropfpolymerisaten oder (Co)polymerisaten auf Vinylmonomer-Basis eingesetzt  
werden, wobei das fluorierte Polyolefin als Emulsion mit einer Emulsion des Pfropf-  
20 polymerisats oder des Copolymerisats gemischt und anschließend koaguliert wird.

20

Weiterhin können die fluorierten Polyolefine als Präcompound mit einem Pfropf-  
polymerisat oder einem Copolymerisat, vorzugsweise auf Vinylmonomer-Basis,  
eingesetzt werden. Die fluorierten Polyolefine werden als Pulver mit einem Pulver  
oder Granulat des Pfropfpolymerisats oder Copolymerisats vermischt und in der  
Schmelze im allgemeinen bei Temperaturen von 200 bis 330°C in üblichen Aggre-  
gaten wie Innenkettern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken compoundiert.

25

Die fluorierten Polyolefine können auch in Form eines Masterbatches eingesetzt wer-  
den, der durch Emulsionspolymerisation mindestens eines monoethylenisch ungesät-  
tigten Monomers in Gegenwart einer wässrigen Dispersion des fluorierten Polyole-

30

fins hergestellt wird. Bevorzugte Monomerkomponenten sind Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und deren Gemische. Das Polymerisat wird nach saurer Fällung und nachfolgender Trocknung als rieselfähiges Pulver eingesetzt.

5 Die Koagulate, Präcompounds oder Masterbatches besitzen üblicherweise Feststoffgehalte an fluoriertem Polyolefin von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 80 Gew.-%.

10 Die fluorierten Polyolefine kommen in Konzentration von 0 bis 1 Gew.-Teilen, bevorzugt von 0,1 bis 0,5 Gew.-Teilen, insbesondere 0,2 bis 0,5 Gew.-Teilen zum Einsatz, wobei sich diese Mengenangaben bei Einsatz eines Koagulats, Präcompounds oder Masterbatches auf das reine fluorierte Polyolefin beziehen.

#### Komponente E

15 Als Komponente E kommen alle (Co)Polymere enthaltend (Meth)Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat in Frage, die ggf. Styrol-Monomere wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol und Kautschuke enthalten können. Der 20 Anteil an (Meth)Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester in Komponente E beträgt vorzugsweise größer 10 Gew.-%, bevorzugt größer 20 Gew.-%.

Bevorzugte Acrylatverbindung in Komponente E ist Methylmethacrylat.

25 Insbesondere kommen als Komponente E Ppropfpolymerisate aus 10-90 Gew.-%, bevorzugt 30-80 Gew.-%, insbesondere 50-80 Gew.-% bezogen auf das Ppropf-polymerisat eines teilchenförmigen Polymerisats mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C, bevorzugt unter -20°C, insbesondere unter -40°C als Ppropfgrundlage und 90 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 20 Gew.-%, insbesondere 50 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Ppropfpolymerisat einer Ppropfhülle aus Vinylmonomeren, die einen 30 Anteil von mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfhülle, bevorzugt von min-

destens 60 Gew.-%, insbesondere von mindestens 80 Gew.-% an (Meth)Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat aufweist. Besonders bevorzugt kommt als (Meth)Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester in der Pfropf- hülle das Methylmethacrylat in Frage.

5

Für diese Pfropfpolymerisate geeignete Pfropfgrundlagen sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien-Verbindungen, weiterhin Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke sowie Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke.

10

Bevorzugt sind Dienkautschuke, Silikonkautschuke und Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke. Besonders bevorzugt sind Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke.

15

Dienkautschuke im Sinne der vorliegenden Erfindung sind z. B. solche auf Basis von beispielsweise Butadien oder Isopren oder Copolymerisate hieraus mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren. Bevorzugte copolymerisierbare Monomere sind Vinylmonomere ausgewählt aus der Gruppe der Vinylaromataten, kernsubstituierten Vinylaromataten (wie beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol), Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, (wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat oder Mischungen hieraus), Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und Derivate ungesättigter Carbonsäuren wie Anhydride und Imide (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid), besonders bevorzugt ist Styrol mit einem bevorzugten Anteil von bis zu 30 Gew.-% bezogen auf den Dienkautschuk.

20

25

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

30

Diese Pfropfgrundlagen haben im Allgemeinen eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) von 0,05 bis 5 μm, vorzugsweise 0,1 bis 2 μm, insbesondere 0,1 bis 1 μm.

Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

5

Der Gelanteil dieser Ppropfgrundlagen beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

Der Gelgehalt wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Besonders bevorzugt als Ppropfgrundlage sind für die Ppropfpolymere auch solche Acrylatkautschuke, Silikonkautschuke oder Silikonacrylatkompositkautschuke geeignet enthaltend 0 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 10 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 99 Gew.-% Polyorganosiloxan-Komponente und 100 bis 0 Gew.-%, bevorzugt 99 bis 1 Gew.-%, insbesondere 90 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 1 Gew.-% Polyalkyl(meth)acrylat-Kautschuk-Komponente (die Gesamtmenge der jeweiligen Kautschukkomponente ergibt 100 Gew.-%).

Derartige Kautschuke haben vorzugsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 0,6 µm.

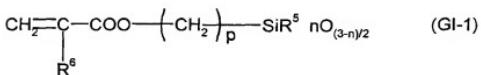
Als bevorzugte Silikonacrylatkautschuke kommen solche zum Einsatz, deren Herstellung in der JP 08 259 791-A, JP 07 316 409-A und EP-A 0 315 035 beschrieben werden. Die diesbezüglichen Inhalte dieser Anmeldungen werden hiermit in diese Anmeldung übernommen.

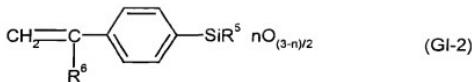
Die Polyorganosiloxan-Komponente im Silikonacrylat-Kompositkautschuk kann durch Umsetzung eines Organosiloxans und eines multifunktionalen Vernetzungs-

mittels in einem Emulsionspolymerisationsprozess hergestellt werden. Es ist weiterhin möglich, über Zusatz geeigneter ungesättigter Organosiloxane ppropfaktive Stellen in den Kautschuk einzufügen.

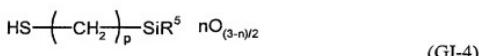
- 5 Das Organosiloxan ist im Allgemeinen cyclisch, wobei die Ringstrukturen bevorzugt 3 bis 6 Si-Atome enthalten. Beispielhaft seien genannt Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Dodecamethylcyclohexasiloxan, Trimethyltriphenylcyclotrisiloxan, Tetramethyltetraphenylcyclotetrasiloxan, Octaaphenylcyclotetrasiloxan, welche allein oder in Mischung von 2 oder  
10 mehr Verbindungen eingesetzt werden können. Die Organosiloxankomponente sollte am Aufbau des Silikonanteils im Silikonacrylatkautschuk zu mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-% bezogen auf den Silikonanteil im Silikonacrylatkautschuk beteiligt sein.
- 15 Als Vernetzungsmittel werden im Allgemeinen 3- oder 4-funktionelle Silanverbindungen eingesetzt. Beispielhaft hierfür seien als besonders bevorzugt genannt: Trimethoxymethylsilan, Triethoxyphenylsilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetrabutoxysilan. 4 funktionelle Verzweigungsmittel, insbesondere Tetraethoxysilan. Die Menge an Verzweigungsmittel beträgt im Allgemeinen 0 bis 30 Gew.-% (bezogen auf die Polyorganosiloxankomponente im Silikonacrylatkautschuk).
- 20

- Zum Einbringen ppropfaktiver Stellen in die Polyorganosiloxankomponente des Silikonacrylatkautschuks kommen bevorzugt Verbindungen zum Einsatz, die eine der folgenden Strukturen bilden:





5



wobei

R<sup>5</sup> Methyl, Ethyl, Propyl oder Phenyl,

10

R<sup>6</sup> Wasserstoff oder Methyl,

n 0, 1 oder 2 und

15

p eine Zahl von 1 bis 6

bedeuten.

(Meth)acryloyloxsilan ist eine bevorzugte Verbindung zur Bildung der Struktur  
20 (GI 1). Bevorzugte (Meth)acryloyloxsilane sind beispielsweise  $\beta$ -Methacryloyloxy-  
ethyl-dimethoxy-methyl-silan,  $\gamma$ -Methacryloyl-oxy-propylmethoxy-dimethyl-silan,  $\gamma$ -  
Methacryloyloxypropyl-dimethoxy-methyl-silan,  $\gamma$ -Methacryloyloxypropyl-trimeth-  
oxy-silan,  $\gamma$ -Methacryloyloxy-propyl-ethoxy-diethyl-silan,  $\gamma$ -Methacryloyloxypropyl-  
diethoxy-methyl-silan,  $\gamma$ -Methacryloyloxy-butyl-diethoxy-methyl-silan.

25

Vinylsiloxane, insbesondere Tetramethyl-tetravinyl-cyclotetrasiloxan sind fähig die  
Struktur GI-2 zu bilden.

Beispielsweise p-Vinylphenyl-dimethoxy-methylsilan kann Struktur GI-3 bilden.  $\gamma$ -Mercaptopropyldimethoxy-methylsilan,  $\gamma$ -Mercaptopropylmethoxy-dimethylsilan,  $\gamma$ -mercaptopropyldithoxymethylsilan usw. können Struktur (GI-4) bilden.

5

Die Menge an diesen Verbindungen beträgt 0 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% (bezogen auf die Polyorganosiloxankomponente).

Die Acrylat-Komponente im Silikonacrylat-Kompositkautschuk kann aus Alkyl-(meth)acrylaten, Vernetzungsmitteln und ppropfaktiven Monomereinheiten hergestellt werden.

Als Alkyl(meth)acrylate seien beispielhaft und bevorzugt genannt Alkylacrylate wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Alkylmethacrylate wie Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Laurylmethacrylat und in besonders bevorzugter Weise n-Butylacrylat.

Als Vernetzungsmittel kommen multifunktionelle Verbindungen zum Einsatz. Es seien beispielhaft hierfür genannt: Ethylenglycoldimethacrylat, Propylenglycoldimethacrylat, 1,3-Butylen glycoldimethacrylat und 1,4-Butylen glycoldimethacrylat.

Zum Einfügen ppropfaktiver Stellen kommen beispielsweise folgende Verbindungen, allein oder in Mischung, zum Einsatz: Allylmethacrylat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Allylmethacrylat. Allylmethacrylat kann auch als Vernetzungsmittel fungieren. Diese Verbindungen werden in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Acrylatkautschuk-Komponente im Silikonacrylat-Kompositkautschuk eingesetzt.

Methoden zur Herstellung der bevorzugt in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzten Silikonacrylatkompositkautschuke sowie dessen Ppropfung mit Monomeren werden beispielsweise beschrieben in US-A 4 888 388, JP

08 259 791 A2, JP 07 316 409A und EP-A 0 315 035. Als Ppropfgrundlage für das Ppropfpolymer kommen sowohl solche Silikonacrylat-Kompositkautschuke in Frage, deren Silikon- und Acrylatkomponenten eine Kern-Schale-Struktur bilden, als auch solche, die ein Netzwerk bilden, in denen Acrylat- und Silikonkomponente völlig miteinander durchdrungen sind („interpenetrating network“).

5 Die Ppropfpolymerisation auf die zuvor beschriebenen Ppropfgrundlagen kann in Suspension, Dispersion oder Emulsion durchgeführt werden. Bevorzugt ist die kontinuierliche oder diskontinuierliche Emulsionspolymerisation. Diese Ppropfpolymerisation wird mit Radikalinitiatoren durchgeführt (z.B. Peroxiden, Azoverbindungen, Hydroperoxiden, Persulfaten, Perphosphaten) und gegebenenfalls unter Einsatz von anionischen Emulgatoren, z.B. Carboxoniumsalzen, Sulfonsäuresalzen oder organischen Sulfaten. Dabei bilden sich Ppropfpolymerisate mit hohen Ppropfausbeuten, d.h. ein großer Anteil des Polymerisates der Ppropfmonomeren wird an den Kautschuk chemisch gebunden. Besonders bevorzugt sind mittels Emulsionspolymerisation hergestellte Ppropfpolymerisate gemäß Komponente E)

10

15

#### **Komponente F**

- 20 Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden feinstteiligen anorganischen Pulver F bestehen vorzugsweise aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, oder aus Verbindungen dieser Metalle mit wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium.
- 25
- 30 Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

Bevorzugt bestehen die feinstteiligen anorganischen Pulver aus Oxiden, Phosphaten, Hydroxiden, vorzugsweise aus  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnS$ , Böhmit,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Aluminiumphosphate, Eisenoxide, ferner  $TiN$ ,  $WC$ ,  $Al(OH)$ ,  $Sb_2O_3$ , Eisenoxide, 5  $NaSO_4$ , Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate. Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar.

Des weiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen. 10

Besonders bevorzugt sind hydrathaltige Aluminiumoxide, wie Böhmit, Talk oder 15  $TiO_2$ .

Die durchschnittlichen größten Teilchendurchmesser der feinteiligen anorganischen Materialien sind kleiner gleich 1000 nm, bevorzugt kleiner gleich 500 nm, insbesondere kleiner gleich 200 nm.

20 Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus den Dispersionen, Solen oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

## 25 Komponente G

Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin bis zu 10 Gew.-Teile, bevorzugt bis 5 Gew.-Teile, insbesondere bis 2 Gew.-Teile wenigstens eines üblichen Polymeradditivs wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrittrastearat, Nukleiermittel, Antistatikum, Stabilisator, Lichtschutzmittel, Hydrolysestabilisator, Füll- oder Verstärkungsstoff, Farbstoff oder Pig- 30

ment sowie ein weiteres Flammeschutzmittel oder einen Flammeschutzsynergisten enthalten.

- Alle Gewichtsteil-Angaben in dieser Anmeldung sind so normiert, dass die Summe  
5 der Gewichtsteile aller Komponenten in der Zusammensetzung gleich 100 gesetzt wird.

- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von  
10 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenkettern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert.

- Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.  
15

- Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen.

- 20 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zur Herstellung von Formteilen jeder Art verwendet werden. Diese können beispielsweise durch Spritzguss, Extrusion und Blasformverfahren hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien. Gegenstand der Erfindung sind daher auch die aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erhältlichen Formteile.  
25

- Beispiele für solche Formteile sind Folien, Profile, Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen wie Monitore, Drucker, Kopierer, Notebooks und Mobiltelefone; weiterhin Platten, Rohre, Elektroinstallationskanäle, Profile für den Bausektor, Innenausbau und  
30

Außenanwendungen; Teile aus dem Gebiet der Elektrotechnik wie Schalter und Stecker sowie Automobilinnen- und -außenteile.

5 Insbesondere können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formteilen verwendet werden:

Innenausbauten für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge, Busse und Automobile, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und –Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, Karosserieteile und Innenteile für Kraftfahrzeuge, Wärmeisolierende Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für Sanitär- und Badausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

15 Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

**Beispiele**

**Komponente A1**

5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol-A mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  von 26.000 g/mol (bestimmt durch GPC).

**Komponente A2**

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol-A mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  von 27.000 g/mol (bestimmt durch GPC).

10

**Komponente B1**

Durch Masse-Polymerisation hergestelltes ABS-Pfropfpolymerisat mit einem A/B/S-Gewichtsverhältnis von 20%/13%/67% enthaltend SAN mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  von 80.000 g/mol (bestimmt durch GPC).

15

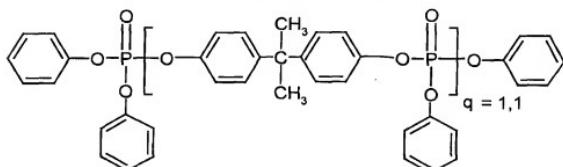
**Komponente B2**

Durch Masse-Polymerisation hergestelltes ABS-Pfropfpolymerisat mit einem A/B/S-Gewichtsverhältnis von 20%/15%/65% enthaltend SAN mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  von 170.000 g/mol (bestimmt durch GPC).

20

**Komponente C**

Bisphenol-A-verbrücktes Oligophosphat (BDP)



**Komponente D**

Blendex 449: PTFE-Präparat der Fa. General Electric Plastics aus 50 Gew.-% PTFE und 50 Gew.-% SAN-Copolymer.

5      **Komponente E**

Paraloid® EXL2600: MBS (Methyl(meth)acrylat-gepfropfster Butadien-Styrol-Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur von -80°C der Fa. Rohm & Haas, Antwerpen, Belgien)

10

**Komponente F**

Pural® 200: nanoskaliges basisches Aluminiumoxid der Fa. Condea (Hamburg, Deutschland)

15

**Komponente G**

Additive:    **G1:** Pentaerythrittetraestearat (PETS)  
                 **G2:** Phosphitstabilisator

20

**Herstellung und Prüfung der erfundungsgemäßen Formmassen**

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem Zweischneckenextruder (ZSK25) der Fa. Werner und Pfleiderer bei einer MasseTemperatur von 240°C. Die Formkörper werden bei derselben MasseTemperatur und einer Werkzeugtemperatur von 80°C auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E hergestellt.

25

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit  $a_k$  wird gemäß ISO 180/1 A durchgeführt.

Die Beurteilung des Brandverhaltens der Proben erfolgt nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung 127 x 12,7 x 1,5 mm.

30

Die Schmelzeviskosität wird bei 260°C und einer Scherrate von 1000 s<sup>-1</sup> gemäß DIN 54811 bestimmt.

Das Spannungsrißverhalten unter Chemikalieneinwirkung (ESC-Verhalten) wird an Stäben der Abmessung 80 mm x 10 mm x 4 mm untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Randfaserdehnung  $\epsilon_x$  beträgt 3,2 %) und bei 23°C im Testmedium gelagert. Bestimmt wird die Zeit bis zum Bruch unter diesen Bedingungen.

Das Zeitstandverhalten (die Kriechfestigkeit) wird in einem Zugversuch an Schulterstäben der Abmessung 70mm x 40mm x 10mm bestimmt. Dabei werden die Stäbe bei 23°C einer konstanten Spannung von 50 MPa ausgesetzt und die Dehnung als Funktion der Zeit bis zum Bruchversagen detektiert. Als Maß für die Kriechfestigkeit dient die Zeit bis zum Bruchversagen unter diesen Bedingungen.

Die Hydrolysebeständigkeit wird beurteilt anhand des Anstiegs der Schmelzeflussrate (MVR) gemessen bei 240°C mit einer Stempellast von 5 kg gemäß ISO 1133 bei Lagerung von Granulat des Compounds für 100 h bei 80°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100 %. Da ein hydrolytischer Abbau des Polycarbonats in der Zusammensetzung zu einer Erhöhung des MVRs führt, ist es wünschenswert, den MVR-Anstieg möglichst gering zu halten.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen ist in Tabelle 1 gegeben.

Den Daten ist zu entnehmen, dass bei Verwendung des Masse-ABS-Typs 1 gegenüber derselben Zusammensetzung mit dem Masse-ABS-Typ 2 deutliche Verbesserungen in der Schmelzefließfähigkeit, der Kriechresistenz und der Spannungsrißbeständigkeit unter Chemikalieneinfluss bei unverändert guter Zähigkeit und Flammwidrigkeit resultieren (vgl. Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1). Selbst bei Verwendung eines etwas höhermolekularen Polycarbonats sind gegenüber dem Vergleichsbeispiel bei weiteren Verbesserungen in Kriechresistenz und Spannungsrißbeständigkeit noch Vorteile in der Schmelzefließfähigkeit zu realisieren (s. Beispiel 3).

- Durch Zusatz nanoskaliger Verbindungen lässt sich die Fließfähigkeit der Zusammensetzung erhöhen und insbesondere ihre Hydrolysebeständigkeit verbessern (vgl. Beispiele 1 und 2). Durch Zusatz von Acrylathaltigen Ppropfpolymeren lässt sich die Kerbschlagzähigkeit deutlich erhöhen. Bei Beschränkung auf kleine Konzentrationen leiden dabei die anderen Eigenschaften nur geringfügig, so dass der bisherige Stand der Technik (Vergleichsbeispiel A) nach wie vor übertrroffen wird (vgl. Beispiele 1, 4, 5 und 6).
- 5
- Insbesondere kommt es durch Zusatz der acrylathaltigen Ppropfpolymere nicht zu einer Verschlechterung der Hydrolysebeständigkeit, wie sie bei Zusatz von Emulsions-ABS-Polymeren, die im bisherigen Stand der Technik zur Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit herangezogen wurden, allgemein beobachtet wird.
- 10

**Tabelle 1:** Formmassen und ihre Eigenschaften

	A*	1	2	3	4	5	6
<b>Komponenten (Gew.-Teile)</b>							
A1 PC1	68,9	68,9	69,5	-	68,9	68,9	68,9
A2 PC2	-	-	68,9	-	-	-	-
B1 Masse-ABS 1	-	16,4	16,6	16,4	15,9	15,4	14,4
B2 Masse-ABS 2	16,4	-	-	-	-	-	-
C BDP	12,5	12,5	12,6	12,5	12,5	12,5	12,5
D PTFE-SAN-Masterbatch	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
E MBS	-	-	-	-	0,5	1,0	2,0
F nanoskaliges anorg. Material	0,9	0,9	-	0,9	0,9	0,9	0,9
G1 PET5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
G2 Phosphatstabilisator	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Eigenschaften</b>							
Kriechfestigkeit - Zeit bis Zeitstandversagen [h]	8	13	15	15	n.g.	n.g.	n.g.
Spannungsrückständigkeit - Zeit bis Bruchversagen [min]	3	11	10	25	9	8	6
Hydrolysebeständigkeit - MVTR-Aussteig [%]	n.g.	17	47	19	n.g.	n.g.	19
$a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	11	12	13	14	14	15	32
UL94V-Bewertung	V-0						
Schnellzähigkeit [Pas]	164	135	144	152	141	147	152

\* Vergleichsbeispiel

n.g. = nicht gemessen

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend

- 5           A) 40 bis 95 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyester-carbonat oder Mischungen hieraus,  
B) 5 bis 40 Gew.-Teile eines im Masse-Polymerisationsverfahren herge-stellten Pfropfpolymerisats aus mindestens einem Acrylsäurederivat, Butadien und mindestens einem Styrolmonomeren,  
C) 0 bis 20 Gew.-Teile einer halogenfreien Phosphorverbindung,  
D) 0 bis 1 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,  
E) 0 bis 5 Gew.-Teile ein Acrylatmonomer enthaltendes Polymer und  
F) 0 bis 3 Gew.-Teile eines feinteiligen anorganischen Materials mit  
einem mittleren größten Partikeldurchmesser von maximal 1000 nm

15

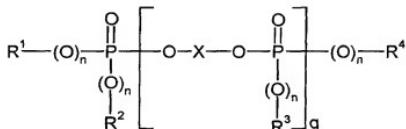
mit den Maßgaben,

- 20           (i) dass das Polycarbonat bzw. Polyestercarbonat ein gewichtsge-mitteltes Molekulargewicht  $M_w$  zwischen 25,000 und 35,000 g/mol aufweist,  
(ii) dass das Propfpolymerisat gemäß Komponente B) einen Buta-dienegehalt zwischen 8 und 15 Gew.-% bezogen auf das Pfropf-polymerisat und einen Acrylsäurederivatgehalt von 15 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Summe aus Acrylsäurederivat und Styrolmonomer im Pfropfpolymerisat B besitzt und Styrol-monomer-Acrylsäurederivat-Copolymer mit einem gewichts-gemittelten Molekulargewicht  $M_w$  von  $5 \cdot 10^4$  bis  $14 \cdot 10^4$  g/mol enthält.

25

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in denen das aromatische Polycarbonat oder Polyestercarbonat ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht  $M_w$  zwischen 26,000 und 31,000 g/mol aufweist.
- 5      3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in denen Komponente B) gebildet ist aus Acrylnitril, Butadien und Styrol.
- 10     4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in denen Komponente B) einen Butadiengehalt von 11 bis 14 Gew.-% bezogen auf das Ppropfpolymerisat B) aufweist.
- 15     5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in denen Komponente B) Styrol-Acrysäurederivat-Copolymer mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht  $M_w$  zwischen  $6 \cdot 10^4$  bis  $11 \cdot 10^4$  g/mol enthält.
- 20     6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in denen Komponente B) einen Gehalt an Acrysäurederivat von 21 bis 26 Gew.-% bezogen auf die Summe der Mengen aus Acrysäurederivat und Styrolmonomeren aufweist.
- 25     7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 mit einem Gehalt an aromatischem Poly(ester)carbonat von 60 bis 80 Gew.-Teilen.
8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7 mit einem Gehalt an im Massenpolymerisationsverfahren hergestellten Ppropfpolymeren B) von 10 bis 20 Gew.-Teilen.
- 25     9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 mit einem Gehalt an halogenfreier Phosphorverbindung von 8 bis 16 Gew.-Teilen.
- 30     10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 mit einem Gehalt an fluoriertem Polyolefin von 0,2 bis 0,5 Gew.-Teilen.

11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 mit einem Gehalt an Acrylatmonomeren enthaltenden Polymer E) von 0,5 bis 2 Gew.-Teilen.
- 5      12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 mit einem Gehalt an feinteiligen anorganischen Materialien von 0,2 bis 1,5 Gew.-Teilen.
- 10     13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, UV-Schutzmittel, Hydrolysestabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe, Flammenschutzmittel und Synergisten sowie Farbstoffe und Pigmente.
- 15     14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend als halogenfreie Phosphorverbindung einen oligomeren organischen Phosphorsäureester der allgemeinen Formel

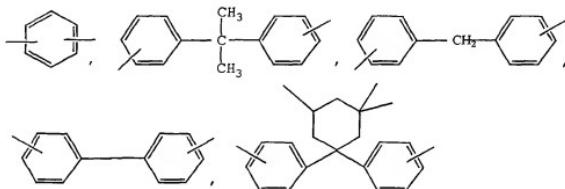


worin

- 20             $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$ , unabhängig voneinander jeweils  $C_1$  bis  $C_8$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl substituiertes  $C_1$  bis  $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6$  bis  $C_{20}$ -Aryl oder  $C_7$  bis  $C_{12}$ -Aralkyl,
- 25            n        unabhängig voneinander, 0 oder 1,
- q        0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

- 5 15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, wobei X für



10

steht.

- 15 16. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in denen das fluorierte Polyolefin in Form eines Masterbatches, eines Präcompounds oder einer Cofällung aus Polytetrafluorethylen und einem Vinylmonomer-enthaltendem Polymer eingebracht wird.

17. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in denen das Acrylatmonomer enthaltende Polymere ein Pfpfopolymerisat aus

20

10 bis 90 Gew.-% einer Mischung aus

25 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines Vinylaromaten oder kernsubstituierten Vinylaromaten und

40 bis 100 Gew.-% mindestens eines Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl-ester oder Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester

auf

5

90 bis 10 Gew.-% einen oder mehrere Kautschuke mit Glasübergangstemperaturen <0°C.

18. Zusammensetzung gemäß Anspruch 17, in denen die Kautschukkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe der Polybutadien-Kautschuke, Silikon-Kautschuke und Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke.

10

19. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in denen das feinteilige anorganische Material einen mittleren größten Partikeldurchmesser von maximal 200 nm besitzt.

15

20. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, die kein im Emulsions-Polymerisationsverfahren hergestelltes Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer enthält.

20

21. Formteile, erhältlich aus Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1.

**Flammwidrige Polycarbonat-Formmassen**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Es wurde gefunden, dass solche Zusammensetzungen, die Polycarbonat mittleren Molekulargewichts, ein spezielles, über Massopolymerisationsverfahren hergestelltes ABS-Pfropfpolymerisat, sowie optional mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus oligomeren organischen Phosphorsäureestern, feinstteilige anorganischen Partikel, Acrylat-haltige Polymere sowie fluorierte Polyolefine enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.